

© EPODOQ / EPO

PN - JP56131541 A 19811015
 TI - PREPARATION OF ACETOPHENONE
 FI - C07C45/36 ,C07C49/78 ,C07B61/00&300 B01J27/00&X B01J31/00&X C07C45/00&X ,C07C67/00&X
 PA - SUMITOMO CHEMICAL CO
 IN - DEGUCHI TAKASHI; HARADA HARUHISA; TOUO YASUHIKO; KAWABE TOMOFUMI
 AP - JP19800034973 19800319
 PR - JP19800034973 19800319
 DT - I

© WPI / DERWENT

AN - 1981-84754D [46]
 TI - Styrene prodn. from s-butyl-benzene - by oxidn. to acetophenone, hydrogenation to alpha-methyl-benzyl alcohol and dehydration
 AB - NL8101363 Prodn. of styrene (I) is carried out by (a) oxidising s-butylbenzene (II) with O2 in the presence of one or more metal cpds. as catalyst; (b) hydrogenating the resulting acetophenone (III); and (c) dehydrating the resulting alpha-methylbenzyl alcohol (IV).
 - Step (a) is pref. effected using a catalyst comprising one or more Group Ib, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb and/or VIII metal esp. an acetate, benzoate, naphthenate, stearate or bromide of Co, Mn, Ni or Cr. The catalyst is pref. used in an amt. 0.001-1.0 wt.% based on (II). The reaction is pref. effected in a 2-5C fatty acid solvent (esp. acetic acid) at 80-150 deg 0.5-50 kg/sq.cm.
 - Step (b) is pref. effected in the liq. phase at 50-200 deg.C and 1-100 kg/sq.cm in the presence of a Pd, Ni or Cu-chrom catalyst. Step (c) is pref. effected at 180-300 deg.C at 900 mm Hg or less in the presence of an Al2O3, TiO2, SiO2-Al2 activated carbon, activated clay or organic sulphonic acid catalyst.
 - The process gives high yields of high-purity (I) using (II) as starting material, which is less expensive than ethylbenzene
 IW - STYRENE PRODUCE BUTYL BENZENE OXIDATION ACETOPHENONE HYDROGENATION ALPHA METHYL BENZYL ALCOHOL DEHYDRATE
 PN - NL8101363 A 19811016 DW198146 012pp
 - JP56131529 A 19811015 DW198148 000pp
 - JP56131541 A 19811015 DW198148 000pp
 - JP61055898B B 19861129 DW198652 000pp
 IC - C07C1/24 C07C4/00 C07C15/46 C07C45/36 C07C49/78
 MC - A01-D03 E10-J02B3 N01-C N01-D N02 N03 N04 N05-E
 DC - A41 E14
 PA - (SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD
 IN - DEGUCHI T
 AP - JP19800034973 19800319
 PR - JP19800034974 19800319, JP19800034973 19800319

© PAJ / JPO

PN - JP56131541 A 19811015
 TI - PREPARATION OF ACETOPHENONE
 AB - PURPOSE: To obtain acetophenone in high yield and at sufficiently high reaction rate, by the liquid phase oxidation of sec-butylbenzene with molecular oxygen, using a specific metallic compound, e.g. cobalt benzoate, cobalt naphthenate as a catalyst.
 - CONSTITUTION: Acetophenone is obtained by the liquid phase oxidation of sec-butylbenzene (SBB) with O2-containing at 50-200 deg.C under 0-200kg/cm<2>G for <=20hr in the presence of a catalyst comprising one or more metal comp selected from metals of Ib, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, and VIII groups of the periodic table. The amount of the catalyst preferably 0.001-1.0wt% to SBB. Acetate, benzoate, naphthenate, bromide, etc. of Co, Mn, Ni, and Cr among the above metal compounds are especially preferable in view of the reaction rate.
 - EFFECT: Acetaldehydes and/or acetic acid may be produced together with acetophenone by properly selecting the amount of oxygen.

I - C07C49/78 C07C45/36

SI - B01J27/08 B01J31/04 B01J31/22

PA - SUMITOMO CHEM CO LTD

IN - DEGUCHI TAKASHI; others: 03

ABD - 19820116

ABV - 006007

GR - C087

AP - JP19800034973 19800319

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—131541

⑤ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和56年(1981)10月15日
C 07 C 49/78		7824—4H	
45/36		7824—4H	発明の数 1
// B 01 J 27/08		7059—4G	審査請求 未請求
31/04		7059—4G	
31/22		7059—4G	(全 3 頁)

⑭ アセトフェノンの製法

⑯ 発明者 東尾保彦

市原市有秋台西1丁目9番地

⑰ 特 願 昭55—34973

⑯ 発明者 河辺智文

⑱ 出 願 昭55(1980)3月19日

千葉県君津郡袖ヶ浦町横田216—3

⑲ 発明者 出口隆

⑰ 出 願 人 住友化学工業株式会社

市原市椎津1353—4

大阪市東区北浜5丁目15番地

⑲ 発明者 原田治久

⑱ 代理人 弁理士 木村勝哉

市原市青葉台7丁目23—5

明 細 書

1. 発明の名称

アセトフェノンの製法

2. 特許請求の範囲

(1) sec-ブチルベンゼンを、周期律表 Ib, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb 族金属の化合物から選ばれる1種または2種以上の金属化合物触媒の存在下、分子状酸素により液相酸化することを特徴とするアセトフェノンの製法。

(2) 金属化合物触媒が、コバルト、マンガン、ニッケル、クロムの化合物である特許請求の範囲第1項記載の製法。

3. 発明の詳細な説明

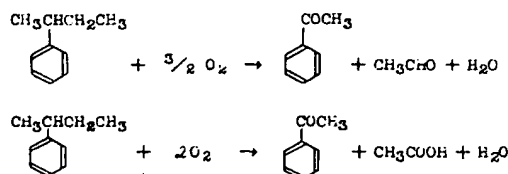
本発明は、アセトフェノンの製法に関するものである。更に詳しくは、sec-ブチルベンゼンを、周期律表 Ib, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb 族金属の化合物から選ばれる金属化合物触媒の存在下、分子状酸素含有ガスにより液相酸化することを特徴とするアセトフェノンの製法に関するものである。

アセトフェノン(以下、ACPと称する)は、一般にベンゼンと塩化アセチルを無水塩化アルミニウムの存在下で反応させるか酢酸カルシウムと安息香酸カルシウムの混合物を乾留することによって製造されている。また、エチルベンゼンを液相酸化することによっても製造される。前者の方法は収率も低く、また多量の無機塩が生成する等の欠点を有している。また後者の方法は、ACP収率は高々50〜60%台である上に、副生するα-メチルベンジルアルコールと沸点が近いために蒸留による分離に多大の費用を必要とするのが普通である。

本発明者らは、エチルベンゼンよりも安価な原料を用いるACPの製法について鋭意検討した結果、本発明に到達したものである。すなわち本発明は、sec-ブチルベンゼンを、周期律表 Ib, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb 族金属の化合物から選ばれる金属化合物触媒の存在下、分子状酸素含有ガスにより液相酸化することを特徴とするアセトフェノンの製法であ

る。

本発明に用いられる sec-ブチルベンゼン（以下 SBB と称する）は n-ブテン類、すなわち n-ブテンおよび/または 2-ブテンとベンゼンを原料として容易に製造することができる。n-ブテン類は、現在石油化学工業において必ずしも有効利用されておらず、そのほとんどが燃料として消費されているのが実情である。従って、それをより付加価値の高い製品を製造するための原料として用いることは工業的に有意義なことである。従って、エチルベンゼンの代りにブテン類を原料として、ACP を製造することは、その工業的価値が極めて大きい。また、本発明の特徴は ACP が高収率、充分な反応速度で製造することができると同時にアセトアルデヒドおよび/または酢酸が併産されることにもある。



し、ACP および酢酸の選択率は低下する。また添加量がこれよりも多くても反応速度の向上が期待できない。溶媒は必ずしも用いる必要はないが、使用する場合には、一般に炭素数 2~5 の脂肪酸が用いられる。特に本発明方法における生成物の一つである酢酸を溶媒として用いることは実用上好ましい方法である。

酸化反応の温度および圧力は触媒の種類、および溶媒の有無、種類によって異なるが、ACP、および酢酸の選択率を高くするには反応温度 50~200℃、反応圧力 0~200 kg/cm² G、特に好ましくは、反応温度 80~150℃、反応圧力 0.5~50 kg/cm² G の範囲がよい。酸素分圧は前述の反応圧力の範囲内で自由に変えることができる。

酸素源としては、純酸素あるいは空気などの酸素含有ガスが使用できる。反応時間も触媒の種類により異なるが、通常 20 時間以下が好ましい。反応時間が長すぎると、生成した ACP が副反応によって損失するため、ACP 選択率が低下してしまふ。

特開昭56-131541(2)

本発明は触媒を用いることが重要な点であり、使用される触媒は、周期律表 Ib, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII 族金属の化合物のうち、少なくとも 1 種の金属化合物を使用することにより高収率で、かつ充分な速度で ACP が生成する。これら金属化合物の中でもコバルト、マンガン、ニッケルおよびクロムの酢酸塩、安息香酸塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩、臭化物は、反応速度が大きいという意味において特に優れている。また、金属の配位子としては、反応系で容易に金属イオンの形になるような金属化合物ならばいずれも使用可能であり、酢酸塩、ナフテン酸塩、安息香酸塩、ステアリン酸塩、アセチルアセトネート塩、臭化塩などを用いることができる。

金属化合物の添加量は原料の SBB に対して 0.001~1.0 重量% の範囲が望ましい。特に好ましくは、0.01~0.2 重量% が選ばれる。添加量が少なすぎると反応速度は遅く工業的意味はない。また、SBB のハイドロペルオキシドが生成

次に、実施例によって、本発明方法を説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限されるものではない。なお、実施例中における反応率(%)および選択率(%)は次の様に定義する。

$$\text{SBB の反応率(}\%) = \frac{\text{消費した SBB のモル数}}{\text{供給した SBB のモル数}} \times 100$$

$$\text{ACP または酢酸の選択率(}\%) = \frac{\text{生成した ACP または酢酸のモル数}}{\text{消費した SBB のモル数}} \times 100$$

実施例 /

攪拌機と冷却器を備えた内容積 200 ml のステンレススチール製のオートクレーブに、SBB 372.6 mmol、酢酸 833.3 mmol、触媒として安息香酸コバルト 50 mg（対 SBB 0.1 wt%）を仕込み、空気を 20 kg/cm² G に加圧維持しながら 400 ml/min の流量で流した。反応温度 110℃で、10 時間反応させた後、反応液を分析したところ、SBB 195.2 mmol が反応し、ACP 175.7 mmol、酢酸 169.6 mmol を得た。なお、アセトアルデヒド、フェノール、メチルエチルケトン、

プロピオフィェノン、安息香酸、2-フェニル-2-ブタノールおよびSBBのヒドロペルオキシドは僅少量であった。従って、SBBの反応率は52.4%であり、ACPの選択率は90.0%、酢酸の選択率は86.9%であった。

実施例2

触媒として、ナフテン酸コバルト(対SBB 0.1 wt%)を選び、実施例1と同様に反応させた後反応液を分析した。反応したSBBは196.5 mmol、生成ACPは178.8 mmol、酢酸167.6 mmolであった。従って、SBBの反応率は52.7%であり、ACPの選択率は91.0%、酢酸の選択率は85.3%であった。

実施例3~15

攪拌機を備えた内容積100 mlのステンレススチール製オートクレーブにSBB 128.2 mmolと表1に示す触媒約0.064 mmol(対SBB約0.1 wt%)を仕込み、空気で1.3 kg/cm²に加压して、110℃に加熱攪拌する。酸素吸収量にもとづく減圧が認められなくなったところで、

応させたところ、SBBの反応率は9.1%、ACP選択率は15.5%、酢酸選択率は8.6%であった。

オートクレーブを冷却し、ガスを排気した後、反応液を分析した。その結果を表1に示す。

表 1

実施例	触 媒	族	反応時間 (Hr)	SBB 反応率(%)	ACP 選択率(%)	酢 酸 選択率(%)
3	ナフテン酸銅	Ib	5.5	5.0	82.1	71.2
4	ステアリン酸亜鉛	Ib	5.5	5.6	73.3	46.6
5	シュウ酸セリウム	Ib	6.5	5.8	30.0	25.5
6	ジルコン(IV)アセチル アセトネート	IVb	6.5	8.1	40.7	28.5
7	バナジウム(V)オキシ アセチルアセトネート	Vb	6.0	2.0	95.0	79.2
8	ナフテン酸クロム	VIb	2	8.4	60.0	59.5
9	ナフテン酸マンガン	VIb	0.5	10.4	75.0	61.0
10	マンガン(II)アセチル アセトネート	VIb	1	7.1	97.8	81.5
11	酢酸コバルト	VI	3.5	9.5	75.5	48.1
12	安息香酸コバルト	VI	1	9.6	89.5	70.0
13	ナフテン酸コバルト	VI	3.3	11.9	80.0	75.0
14	ナフテン酸ニッケル	VI	3.5	9.7	60.0	46.1
15	酢酸パラジウム	VI	6	4.6	67.5	35.0

比較例1

実施例3~15と同様に無触媒で6時間反

THIS PAGE BLANK (USPTO)